

DEUTSCHES  PATENTAMT

## AUSLEGESCHRIFT 1 069 376

F 24135 IVb/39b

ANMELDETAG: 9. OKTOBER 1957

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT: 19. NOVEMBER 1959

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Stabilisieren von ölgestreckten kautschukartigen Polymerisaten und Copolymerisaten eines 1,3-Butadiens, insbesondere einem ölgestreckten kautschukartigen Copolymerisat von Butadien und Styrol, das, wenn es vor der Vulkanisation gelagert wird, eine bessere Stabilität besitzt.

Ölgestreckte synthetische Kautschuke, insbesondere ein ölgestrecktes Butadien-Styrol-Copolymerisat, haben in den letzten Jahren aus verschiedenen Gründen weite Verbreitung gefunden. Die verwendeten Öle sind im Handel viel billiger als der synthetische Kautschuk selbst, so daß der mit Öl gestreckte synthetische Kautschuk billiger als der nichtgestreckte synthetische Kautschuk hergestellt werden kann. Da das zur Streckung des Kautschuks verwendete Öl als Weichmacher für den Kautschuk wirkt, werden gewöhnlich steifere Kautschuksorten mit Öl gestreckt, als diese ohne Ölzusatz verwendet werden. Beispielsweise ist das handelsübliche Butadien-Styrol-Copolymerisat gewöhnlich mit einer Mooney-Plastizität von etwa 50 bis 60, wenn es ohne Ölzusatz verwendet werden soll, hergestellt worden, während die anfängliche Mooney-Plastizität des für die Herstellung von mit Öl gestreckten Polymerisaten verwendeten Butadien-Styrol-Copolymerisates mindestens 85 oder 90 beträgt und im allgemeinen 125 übersteigt. Aus dem mit Öl gestreckten Kautschuk mit so hoher anfänglicher Mooney-Plastizität hergestellte Reifenlauf Flächen besitzen sehr gute Abriebfestigkeit, wobei deren Werte viel höher liegen, als unter Berücksichtigung der durch das Öl hervorgerufenen Verdünnung des Kautschuks vorhergesagt werden konnte. Daher hat sich die Verwendung von mit Öl gestreckten Butadien-Styrol-Copolymerisaten für Reifenlauf Flächen in den letzten Jahren sehr verbreitet.

Während in den letzten Jahren das reguläre Butadien-Styrol-Copolymerisat keine größeren Probleme bei der Stabilisierung mit sich brachte, haben die mit Öl gestreckten Polymerisate nicht immer auf übliche Butadien-Styrol-Copolymerisat-Stabilisatoren angesprochen. Beispielsweise zeigte eine bestimmte Art von mit Öl gestreckten Butadien-Styrol-Copolymerisaten während des Lagerns eine befriedigende Stabilität, während die gleiche Art von mit Öl gestrecktem Kautschuk aus einer anderen Fabrik insbesondere nach Lagern in den heißen Sommermonaten viel Schwierigkeiten machte, da manchmal die Mooney-Plastizität von ursprünglich 55 bis 65 auf Werte unter 20 abfiel. Ein Kautschuk mit so niedriger Mooney-Plastizität ist für die meisten Gebiete der Technik ungeeignet, da er zu weich und klebrig ist.

Zweck der Erfindung ist daher, ein einfaches, billiges und wirksames Verfahren zur Stabilisierung von ölgestrecktem synthetischem Kautschuk anzugeben, der von der Reifenindustrie bereitwillig angenommen wird.

Der Zweck der Erfindung wird in einfacher und

## Verfahren zum Stabilisieren von ölgestrecktem synthetischem Kautschuk

Anmelder:

The Firestone Tire & Rubber Company,  
Akron, Ohio (V. St. A.)

Vertreter: Dipl.-Ing. K. Lengner, Patentanwalt,  
Hamburg 1, Mönckebergstr. 7

2

wirksamer Weise dadurch erreicht, daß anorganische Verstärkerfüllstoffe in verhältnismäßig geringer Menge und feinverteilter Form in ölgestreckte synthetische Kautschuke eingebracht werden. Als Verstärkerfüllstoffe können Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Siliciumdioxid und Calciumsilikat verwendet werden. Die geringe Teilchengröße dieser Verstärkerfüllstoffe ist im allgemeinen durch die technischen Herstellungsverfahren gewährleistet, die gewöhnlich aus einer Fällung entweder auf nassem Wege oder im Falle des Zinkoxyds einer Ausscheidung aus einem Gasgemisch bestehen. Der  $p_H$ -Wert von Zinkoxyd-, Magnesia- und Calciumsilikatverstärkerfüllstoffen ist von Natur aus höher als 7,0.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiel 1

Eine wäßrige Dispersion von synthetischem ölgestrecktem Kautschuk aus einem Butadien-Styrol-Copolymerisat mit einem Zusatz von 1,25 Teilen Phenyl- $\beta$ -naphthylamin und 37,5 Teilen eines aromatischen Öls wurde in 5 Teile geteilt, von denen einer als Kontrollmuster zurückbehalten wurde. Zu jedem der anderen 4 Teile wurden 2,75 Teile auf 100 Teile Kautschuk (2 Teile auf 100 Teile gestrecktes Polymerisat) Zinkoxyd (A), Magnesiumoxyd (B), Calciumsilikat (C) und Siliciumdioxid mit einem  $p_H$ -Wert von etwa 8,4 (D) zugesetzt, und jede der vier Proben wurde etwa 10 Minuten gerührt.

Die Kontrollprobe und jede der vier anderen Proben wurden koaguliert, indem die Dispersion sehr schnell

mit dem Koagulierungsmittel gemischt wurde, um große Stücke oder Klumpen des Koagulats zu erhalten, wobei die warme ölgestreckte Dispersion in einer Menge von 4,8 ccm/g der ungestreckten Dispersion einer Kochsalz-Schwefelsäure-Lösung (4% Natriumchlorid plus 0,4% Schwefelsäure) unter Rühren gegossen wurde. Das Volumen des Koagulierungsmittels war etwa das gleiche wie das Volumen der ungestreckten Dispersion. Das Rühren wurde fortgesetzt, bis die Koagulation vollständig war. Das Koagulat wurde etwa 1 Minute in dem Serum belassen, wurde dann entfernt und in etwa 5 Minuten durch eine Laboratoriumspillenmaschine gegeben. Die feuchten Pillen wurden über Nacht stehen-

gelassen und dann 8 Stunden bei 60°C in einem Ofen mit kräftigem Zug getrocknet. Teile der getrockneten, mit Öl gestreckten Polymerisate wurden zwecks Bestimmung der Mooney-Plastizität beiseite gestellt. Jedes Polymerisat wurde dann 6 Stunden in einem Ofen bei 93,5°C gealtert, und von einem Teil jeder Probe wurde dann die Mooney-Plastizität bestimmt. Das Altern in dem Ofen von 93,5°C wurde fortgesetzt, bis ein wesentlicher Teil der Oberfläche jedes Polymerisates glasig wurde, und dann wurde die Probe aus dem Ofen genommen und die endgültige Mooney-Plastizität bestimmt. Die so erhaltenen Prüfwerte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Stabilisierung von ölgestrecktem Butadien-Styrol-Copolymerisat mit verschiedenen Verstärkerfüllstoffen

Probe	Anfängliche Mooney-Plastizität (ML 4)*	ML 4* nach 6 Stunden bei 93,5°C	Endgültige ML 4*
Kontrolle	63,0	40,0	19,0 bei 11,8 Stunden
A (Zinkoxyd)	67,0	64,5	23,5 bei 24,6 Stunden
B (Magnesiumoxyd)	68,1	49,0	21,5 bei 24,6 Stunden
C (Calciumsilikat)	65,2	46,0	29,5 bei 11,8 Stunden
D (Siliciumdioxid)	67,2	62,0	33,0 bei 19,8 Stunden

\* -L- bedeutet, daß die Plastizität unter Verwendung des großen Rotors bestimmt wurde.  
 \*4- bedeutet, daß die Ablesung nach 4 Minuten erfolgte.

Es ist aus Tabelle I leicht ersichtlich, daß die vier basischen Verstärkerfüllstoffe den mit Öl gestreckten Kautschuk beträchtlich schützen, indem sie eine langsamere Abnahme des Mooney-Plastizitätswertes beim Erhitzen bewirken, wobei Zinkoxyd und Siliciumdioxid in ihren Schutzwirkungen besonders hervortreten. Eine Erhitzungsdauer von 6 Stunden bei 93,5°C ist einer Alterung von mehreren Monaten unter gewöhnlichen Lagerungsbedingungen gleichzusetzen.

Beispiel 2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wurden weitere Untersuchungen mit drei handelsüblichen Mustern von Zinkoxyd, die in verschiedenen Anteilen verwendet wurden, ausgeführt. Die die verschiedenen Proben und erhaltenen Untersuchungsergebnisse betreffenden Einzelheiten sind in Tabelle II dargestellt, wobei die Prozentgehalte an Zinkoxyd in Teilen auf 100 Teile gestreckten Kautschukpolymerisates angegeben sind.

Tabelle II

Probe	Ursprüngliche ML 4*	ML* nach 6 Stunden bei 93,5°C	ML*-Verlust/ Stunde
Kontrolle	61,0	52,0	1,5
2,0% Zinkoxyd (1)	61,5	57,5	0,7
1,0% Zinkoxyd (1)	62,5	57,5	0,8
0,5% Zinkoxyd (1)	61,5	58,0	0,6
2,0% Zinkoxyd (2)	60,5	57,5	0,5
2,0% Zinkoxyd (3)	61,0	58,0	0,5

\* -L- bedeutet, daß die Plastizität unter Verwendung des großen Rotors bestimmt wurde.  
 \*4- bedeutet, daß die Ablesung nach 4 Minuten erfolgte.

Beispiel 3

Von einem ölgestreckten kautschukartigen Polymerisat des Beispiels 1 wurde ein Teil als Kontrollmuster behalten, ein zweiter Teil wurde durch Zusatz von 1 Teil Zinkoxyd auf 100 Teile Kautschuk, ein dritter Teil durch Zusatz von 2 Teilen Zinkoxyd auf 100 Teile Kautschuk stabilisiert. Die Stabilisierungswirkung des Zinkoxyds bei diesem ölgestreckten Kautschuk ist aus Tabelle IIIA ersichtlich.

Tabelle IIIA

Mit Öl gestreckter Kautschuk	Anfängliche ML 4*	ML 4* nach 6 Stunden bei 93,5°C
Kontrolle	66,5	13,0
1,0 Th K Zinkoxyd (Probe G)	65,0	62,0
2,0 Th K Zinkoxyd (Probe H)	67,5	60,5

\* -L- bedeutet, daß die Plastizität unter Verwendung des großen Rotors bestimmt wurde.  
 \*4- bedeutet, daß die Ablesung nach 4 Minuten erfolgte.

Teile der drei nicht gealterten, mit Öl gestreckten Proben von Tabelle IIIA wurden in einen Ansatz für eine Reifenlauffläche eingemischt und die gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Kautschukmischungen erhalten. Die Ansätze und die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle IIIB dargestellt.

Tabelle IIIA zeigt die ausgezeichnete Stabilisierungswirkung von Zinkoxyd auf synthetischen ölgestreckten Kautschuk während der Lagerung. Tabelle IIIB zeigt, daß der mit Zinkoxyd stabilisierte, ölgestreckte synthetische Kautschuk vulkanisierte Kautschukmischungen ergibt, die in ihren Eigenschaften dem nichtstabilisierten Kautschuk völlig gleichwertig sind (bei dieser Unter-

Tabelle IIIB

Bestandteile	Gewichtsteile auf 100 Teile nichtgestreckten Kautschuks		
	Kontroll- probe	G-Probe	H-Probe
Kontroll-Kautschuk .....	137,5	—	—
G-Kautschuk .....	—	137,5	—
H-Kautschuk .....	—	—	137,5
Hochabriebfester Ruß ...	70	70	70
Zinkoxyd .....	3,0	2,0	1,0
Stearinsäure .....	2,0	2,0	2,0
Verwendetes Öl .....	7,0	7,0	7,0
Schwefel .....	2,0	2,0	2,0
Beschleuniger .....	1,2	1,2	1,2
90 Minuten bei 137,8° C be- handelt			
Zerreißfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	214	228	218
300% Modul (kg/cm <sup>2</sup> ) ...	116	119	114
Dehnung, % .....	550	500	520

suchung wurden alle Kautschuke vor der Alterung gemischt).

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf mit den üblichen Ölen gestreckte Polymerisate von Butadien-kohlenwasserstoffen angewendet werden, beispielsweise auf solche, die mit Ölen, wie sie in der britischen Patentschrift 737 086 beschrieben sind, gestreckt sind, wobei die ölgestreckten Polymerisate im allgemeinen 20 bis 100 Teile Öl auf 100 Teile Kautschuk enthalten, üblicherweise 30 bis 60 Teile Öl auf 100 Teile Kautschuk. Die kautschukartigen Polymerisate enthalten mindestens 50% eines polymerisierten konjugierten 1,3-Butadien-  
35 kohlenwasserstoffs.

Die Beispiele zeigen, daß ein verhältnismäßig geringer Anteil des feinzerkleinerten anorganischen Verstärkerfüllstoffs den ölgestreckten synthetischen Kautschuk wirksam stabilisiert. Ein bevorzugter Bereich des verwendeten Füllstoffs liegt zwischen etwa 0,5 bis etwa 3,0 Teilen auf 100 Teile Kautschuk, obgleich eine merkliche Stabilisierung durch Zusatz so geringer Mengen wie 0,1 Teile auf 100 Teile Kautschuk stattfindet. Es können größere Mengen des Verstärkerfüllstoffs zugesetzt werden, um die erfindungsgemäße Stabilisierungswirkung zu  
40  
45

gewährleisten, obgleich Mengen von über 3 Teilen auf 100 Teile Kautschuk gewöhnlich nicht erforderlich sind, um dieses Ergebnis zu erzielen. Wenn die endgültige Zusammensetzung es zuläßt, können höhere Anteile des basischen Verstärkerfüllstoffs zugesetzt werden, um den ölgestreckten Kautschuk zu stabilisieren, wobei Mengen bis zu 5 bis 15 Teilen auf 100 Teile Kautschuk wirksam sind.

Außer dem oben angegebenen Verfahren zum Mischen des feinzerkleinerten anorganischen Verstärkerfüllstoffs mit einer wäßrigen Dispersion eines synthetischen Kautschuks kann der Füllstoff mit dem frisch hergestellten ölgestreckten Kautschuk auf andere Weise gemischt werden. Der Verstärkerfüllstoff kann entweder der Dispersion des synthetischen Kautschuks oder der Öldispersion, bevor die beiden Dispersionen gemischt werden, zugesetzt werden. Der feinzerkleinerte Verstärkerfüllstoff kann aber auch als solcher oder mit einem nichtwäßrigen Lösungsmittel oder einer anderen Flüssigkeit gemischt mit einer nichtwäßrigen Lösung oder Dispersion des synthetischen Kautschuks, des zum Strecken dienenden Öls oder des mit Öl gestreckten synthetischen Kautschuks gemischt werden. Ferner kann der Verstärkerfüllstoff mechanisch zugemischt oder in den festen synthetischen Kautschuk eingemischt werden, beispielsweise in einem Kautschukmischwalzwerk oder einem Innenmischer für Kautschuk, wobei der Kautschuk entweder gestreckt oder nicht gestreckt vorliegen kann. Im letzteren Falle wird dann der mit Verstärkerfüllstoff versetzte, ungestreckte synthetische Kautschuk durch Zumischen eines Öls mit Öl gestreckt.

#### PATENTANSPRÜCHE.

1. Verfahren zum Stabilisieren von ölgestreckten synthetischen Butadienpolymerisaten oder -copolymerisaten, denen Verstärkerfüllstoffe eingemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische Verstärkerfüllstoffe in verhältnismäßig kleinen Mengen und in feinverteilter Form unmittelbar nach der Herstellung des ölgestreckten Polymerisats zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verstärkerfüllstoff Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumsilikat oder Siliciumdioxid verwendet wird, das mit dem frisch hergestellten synthetischen Kautschuk gemischt wird.